

t 1/7

1/7/1

DIALOG(R)File 351: Derwent WPI

(c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

0005260465

WPI Acc no: 1990-255040/199034

XRAM Acc no: C1990-110413

Statistical polypropylene copolymer prodn. - by copolymerisation of propylene with other olefin (s), using catalyst of bridged hafnium metallocene and aluminoxane

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: ANTBERG M; DOLLE V; ROHRMANN J; WINTER A

Patent Family (11 patents, 10 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
DE 3904469	A	19900816	DE 3904469	A	19890215	199034	B
EP 384263	A	19900829	EP 1990102761	A	19900213	199035	E
AU 199049398	A	19900823				199041	E
CA 2010065	A	19900815				199044	E
JP 2247207	A	19901003	JP 199029749	A	19900213	199046	E
ZA 199001115	A	19901031	ZA 19901115	A	19900214	199049	E
EP 384263	B1	19921111	EP 1990102761	A	19900213	199246	E
DE 59000438	G	19921217	DE 59000438	A	19900213	199252	E
			EP 1990102761	A	19900213		
ES 2052986	T3	19940716	EP 1990102761	A	19900213	199430	E
CA 2010065	C	20000613	CA 2010065	A	19900214	200042	E
JP 3148217	B2	20010319	JP 199029749	A	19900213	200125	E

Priority Applications (no., kind, date): DE 3904469 A 19890215

Patent Details

Patent Number	Kind	Lan	Pgs	Draw	Filing Notes	
EP 384263	A	EN				
Regional Designated States,Original	BE DE ES FR GB IT NL					
CA 2010065	A	EN				
ZA 199001115	A	EN				
EP 384263	B1	DE	16	0		
Regional Designated States,Original	BE DE ES FR GB IT NL					
DE 59000438	G	DE			Application	EP 1990102761
					Based on OPI patent	EP 384263
ES 2052986	T3	ES			Application	EP 1990102761

				Based on OPI patent	EP 384263
CA 2010065	C	EN			
JP 3148217	B2	JA	10	Previously issued patent	JP 02247207

Alerting Abstract DE A

Propylene copolymer (I) contg. 99.9-80 wt.% propylene units and 0.1-20 wt.% units of ethylene or an at least 4C olefin of formula $R_{15}-CH=CH-R_{16}$ (with $R_{15}, R_{16}=H$ or 1-28C alkyl, or $R_{15}+R_{16}$ can form a 4-28C ring together with the bonding C atoms) (II) by copolymerisation of 50-99.5 wt.% propylene and 0.5-50 wt.% ethylene and/or (II) at 30-150 deg.C and 0.5-100 bar, in soln., suspension or gas phase, in the presence of a catalyst consisting of a metallocene of formula (III) and an aluminoxane (IV); (In (III) $R_1, R_2 = H, 1-10C \text{ alk(ox)yl}, 6-10C \text{ ar(ox)yl}, 2-10C \text{ alkenyl}, 7-40C \text{ aralkyl or alkylaryl}, 8-40C \text{ arylalkenyl or Hal}; R_3-R_6 = H, \text{ hal}, 1-10C \text{ alkyl}, N(R_{10})_2, SR_{10}, OSi(R_{10})_3, Si(R_{10})_3 \text{ or } P(R_{10})_2$ 8with $R_{10} = 1-10C \text{ alkyl or } 6-10C \text{ aryl, or also Hal in the case of Si- or P-contg. gps.}, \text{ or any 2 adjacent gps. can form a ring with the bonding C atoms}; R_7 = -A-, -A-A-, -A-C(R_{13})_2-, -O-A-O-, -CR_{11}R_{12}-, -O-A-, =BR_{11}, =AlR_{11}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, -SO-, -SO_2-, -NR_{11}-, -CO-, -PR_{11}- \text{ or } -P(O)R_{11}-$ (with $A = M_1R_{11}R_{12}-$ (with $M_1 = Si, Ge \text{ or } SnL; R_{11}, R_{12}, R_{13} = H, \text{ Hal}, 1-30C \text{ alkyl}, 1-10C \text{ fluoroalkyl}, 6-10C \text{ aryl or fluoroaryl}, 1-10C \text{ alkoxy}, 2-10C \text{ alkenyl}, 7-40C \text{ aralkyl or alkylaryl, or } 8-40C \text{ arylalkenyl, or } R_{11}/R_{12} \text{ or } R_{11}/R_{13} \text{ can form a ring with the bonding C atoms}); R_8, R_9 = \text{ as for } R_{11}; m, n = 0, 1 \text{ or } 2; m+n = 0, 1, \text{ or } 2; (IV) \text{ is a linear aluminoxane with formula } (R_{14})_2Al-O-(-AlR_{14}-O)_p-Al(R_{14})_2 \text{ (IVa) or a cyclic aluminoxane with formula } -(-AlR_{14}-O)_p+2- \text{ (IVb) (with } R_{14} = 1-6C \text{ alkyl; } p = 2-50)).$

USE/ADVANTAGE - (I) is used for the prodn. of film for deep drawing and blow moulding hollow prods. Catalyst system enables prodn. of (I) with properties suitable for application. @ (11pp Dwg.No.0/0)@

Title Terms /Index Terms/Additional Words: STATISTICAL; POLYPROPYLENE; COPOLYMER; PRODUCE; COPOLYMERISE; PROPYLENE; OLEFIN; CATALYST; BRIDGE; HAFNIUM; METALLOCENE; ALUMINOXANE

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3904469 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 04 469.6
㉑ Anmeldetag: 15. 2. 89
㉒ Offenlegungstag: 18. 8. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C08F 210/06

C 08 F 4/64
C 08 F 4/58
C 08 L 23/14
B 29 D 22/00
// (C08F 210/06,
210:02,210:08,
210:14)C08L 23/14,
C08J 5/00,5/18

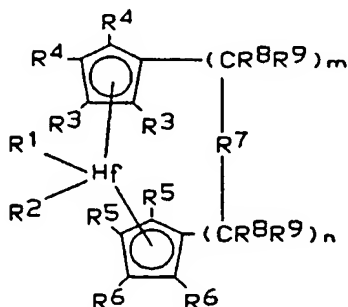
DE 3904469 A1

㉓ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Dolle, Volker, Dr., 6233 Kelkheim, DE; Antberg,
Martin, Dr., 6238 Hofheim, DE; Rohrmann, Jürgen,
Dr., 6237 Liederbach, DE; Winter, Andreas, Dr., 6233
Kelkheim, DE

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines statistischen Propylen-Copolymers

Durch Copolymerisation von Propylen mit geringen Mengen anderer Olefine in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus einem Metallocen der Formel I



und einem Aluminoxan, erhält man ein Copolymer in hoher Ausbeute. Dieses Copolymer weist eine einheitliche Zusammensetzung auf, die Sequenzlänge der Comonomerblöcke ist kleiner 1,25. Die Molmasse liegt im Bereich von etwa 100000 bis 360000 g/mol, die Polydispersität M_w/M_n liegt im Bereich von 2,5 bis 5,5. Das Copolymer besitzt eine geringe Kristallinität und eine hohe Transparenz und ist nicht klebrig. Prüflinge aus diesem Copolymer besitzen eine enorme Zugfestigkeit. Das Copolymer eignet sich besonders gut für die Herstellung von Folien für das Tiefziehen und für das Blasformen von Hohlkörpern.

DE 3904469 A1

Beschreibung

Bei der Polymerisation von Olefinen werden je nach Verfahrensweise Copolymere mit unterschiedlichen Eigenschaften und unterschiedlichen Gehalten an Comonomeren erhalten:

- a) statistische Copolymere mit einem geringen Gehalt an Comonomeren,
- b) Polymerblende, die einen höheren Einbau an Comonomeren als die statistischen Copolymeren enthalten, und
- c) Copolymer-Kautschuke, die die Comonomeren in vergleichbarem Maß eingebaut enthalten.

Statistische Copolymere unterscheiden sich von den entsprechenden Homopolymeren in der Regel durch eine geringere Kristallinität und eine geringere Härte. Gefordert wird für die statistischen Copolymere ein möglichst statistischer Kettenaufbau. Die in der Technik bekannten Olefin-Copolymeren, die mit Hilfe heterogener Katalysatoren hergestellt werden, können diese Forderung nur sehr begrenzt erfüllen.

Es sind statistische Terpolymere aus $C_2/C_3/C_n$ mit $n > 3$ beschrieben worden, welche mittels heterogener Katalysatoren erhalten wurden (vgl. EP 2 63 718). Der C_3 -Gehalt beträgt 97 bis 86 Mol-%, der C_2 -Gehalt 0,5 bis 6% und der C_n -Gehalt ($n > 3$) 2 bis 13 Mol-%. Das Material besitzt gute Heißsiegeleigenschaften, wird aber in einem zweistufigen Verfahren mit einem Suspensions- und einem Gasphasenpolymerisationsschritt erhalten. Um die gewünschten Anti-Blocking-Eigenschaften zu erlangen, muß ein Terpolymer mit einem hohen Anteil an Fremdmonomer hergestellt werden. Erwünscht sind jedoch Bipolymere, da diese einfacher zu handhaben sind und einen chemisch einheitlichen Kettenaufbau aufweisen.

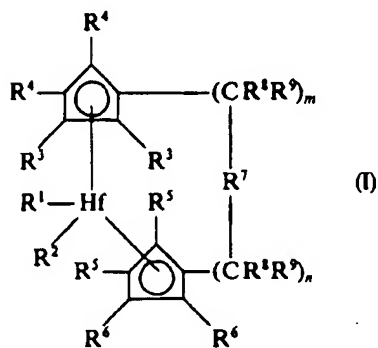
Weiterhin sind statistische C_2/C_3 -Copolymere bekannt, die im Suspensionsverfahren hergestellt werden (vgl. EP 74 194). Um das gewünschte Eigenschaftsbild zu erhalten, müssen die erhaltenen Polymeren abgebaut werden. Außerdem liegt der Ethylen-Gehalt oberhalb 6%. Dieser hohe C_2 -Anteil wird benötigt, um die chemische Uneinheitlichkeit eines heterogenen Katalysator-Systems, die zu einem höheren Anteil an kristallisierfähigen Sequenzen im Polymeren führt, zu mildern.

Schließlich ist ein Ethylen-Propylen-Copolymer mit hohem Ethylengehalt und ein Verfahren zu seiner Herstellung beschrieben worden (vgl. JP 62-1 21 707). Das Verfahren wird unter Verwendung von Ethylen-bisindenyl-zirkondichlorid bei einer Temperatur von weniger als -10°C durchgeführt und kommt somit für die industrielle Fertigung nicht in Frage. Außerdem ist die Aktivität des Katalysators sehr gering.

Es bestand somit die Aufgabe, zur Herstellung eines Propylen-Copolymers ein Verfahren zu finden, welches in einem technisch interessanten Temperaturbereich mit ausreichender Katalysatoraktivität durchführbar ist und ein Copolymer liefert, welches sich für das Tiefziehen und Blasformen eignet.

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe durch Copolymerisation von Propylen mit anderen Olefinen in Gegenwart bestimmter Metallocen-Katalysatoren gelöst werden kann.

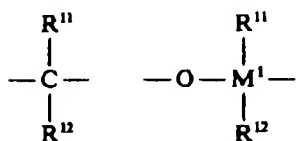
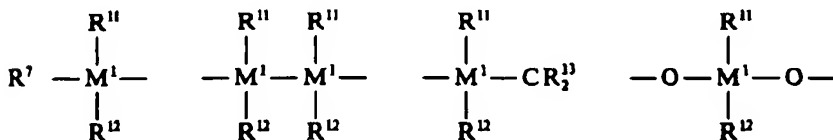
Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Copolymers, bestehend aus 99,9 bis 80,0 mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten und 0,1 bis 20,0 Mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel $R^{15}-CH=CH-R^{16}$ ableiten, worin R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten oder R^{15} und R^{16} mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden, durch Polymerisation von 50 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Vertreters der Gruppe Ethylen und Olefine mit mindestens 4 C-Atomen der Formel $R^{15}-CH=CH-R^{16}$, worin R^{15} und R^{16} die oben genannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von 30°C bis 150°C , bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I



ist, worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R^3, R^4, R^5 und R^6 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe oder im Falle Si oder F enthaltender Reste auch ein Halogenatom ist, oder je zwei benachbarte Reste R^1, R^4, R^5 oder R^6 mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden,



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$ ist, wobei

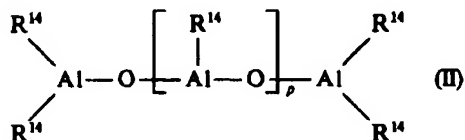
R^{11}, R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1-C_{30} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2-C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silizium, Germanium oder Zinn ist,

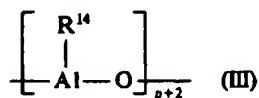
R^8 und R^9 gleich oder verschieden sind und die für R^{11} genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und Null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n Null, 1 oder 2 ist,

und einem Aluminoxan der Formel (II)



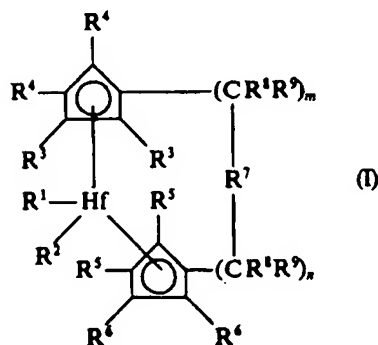
für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III) R^{14} eine C_1-C_6 -Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bedeutet.

Die Erfindung betrifft weiterhin das nach dem vorstehenden Verfahren hergestellte Copolymer und seine Verwendung für die Herstellung von Tiefziehfolien und für das Blasformen von Hohlkörpern.

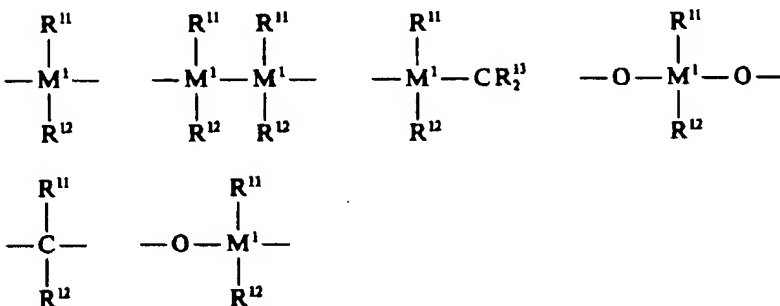
Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I.



R^1 und R^2 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkoxygruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Aryloxygruppe, eine C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe, eine C_8-C_{40} , vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

R^3, R^4, R^5 und R^6 sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise ein Fluor-, Chlor- oder Bromatom, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe, einen $-NR_2^{10}$, $-SR^{10}$, $-OSiR_3^{10}$, $-SiR_3^{10}$ oder $-PR_2^{10}$ -Rest bedeuten, worin R^{10} eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_3 -Alkylgruppe oder C_6-C_{10} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom, vorzugsweise Chloratom ist, oder je zwei benachbarte Reste R^3, R^4, R^5 oder R^6 bilden mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring. Besonders bevorzugte Liganden sind Indenyl, Fluorenyl und Cyclopentadienyl.

R^7 ist



$=BR^{11}$, $=AlR^{11}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{11}$, $=CO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$, wobei R^{11} , R^{12} und R^{13} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, einen C_1-C_{30} , vorzugsweise C_1-C_4 -Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF_3 -Gruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C_6-C_{19} , vorzugsweise C_6-C_8 -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} , vorzugsweise C_1-C_4 -Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C_2-C_{10} , vorzugsweise C_2-C_4 -Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{10} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} , vorzugsweise C_8-C_{12} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7-C_{40} , vorzugsweise C_7-C_{12} -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{11} und R^{12} oder R^{11} und R^{13} bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

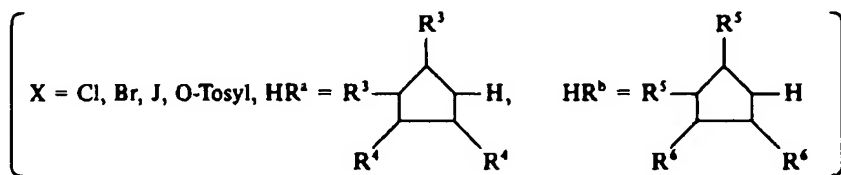
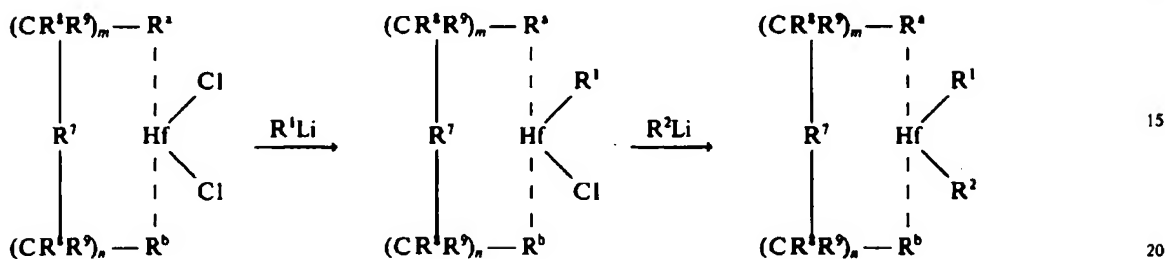
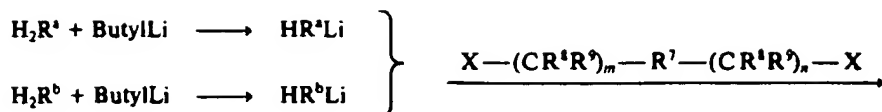
M^1 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium und Germanium.

R^7 ist vorzugsweise $=CR^{11}R^{12}$, $=SiR^{11}R^{12}$, $=GeR^{11}R^{12}$, $-O-$, $-S-$, $=SO$, $=PR^{11}$ oder $=P(O)R^{11}$,

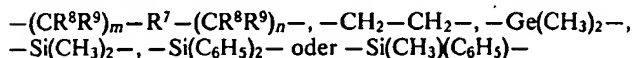
R^8 und R^9 sind gleich oder verschieden und haben die für R^{11} genannte Bedeutung.

m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten Null, 1 oder 2, bevorzugt Null oder 1, wobei m plus n Null, 1 oder 2, bevorzugt Null oder 1 ist.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:



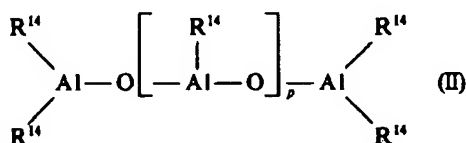
Bevorzugte Metallocene sind solche der Formel I, worin der Rest



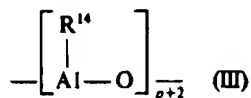
bedeutet.

Die besonders bevorzugt eingesetzten Metallocenverbindungen sind Ethylen-bisindenyl-hafniumdichlorid (= 1) und Bisindenyl-dimethylsilylhafniumdichlorid (= 2).

Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten R^{14} eine C_1 – C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, und p eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösemittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20°C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30°C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von

dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß bei diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis 100°C in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl $1:1$ bis $50:1$ — vorzugsweise $5:1$ — und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden — vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen



mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H_2O /mol $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatisches oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet. Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} — 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von 30 bis 150°C , vorzugsweise 30 bis 80°C , durchgeführt. Polymerisiert werden Propylen und als Comonomer mindestens ein Vertreter der Gruppe, die aus Ethylen und Olefinen mit mindestens 4 C-Atomen der Formel $\text{R}^{15}-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}^{16}$ besteht. In dieser Formel sind R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen. R^{15} und R^{16} können jedoch auch mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden. Beispiele für solche Olefine sind 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten, 1-Octen, Norbornen, Norbornadien, Penten, Hexen oder Octen. Eingesetzt werden 50 bis $99,5$, vorzugsweise 60 bis 99 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und $0,5$ bis 50 , vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, von mindestens einem Comonomer.

Als Molmassenregler wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt $0,5$ bis 100 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 64 bar.

Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-7} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-6} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von 10^{-5} bis 10^{-1} mol, vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-2} mol pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert. Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

Wird nur ein Monomer als Suspensionsmittel verwendet, so wird das Comonomere, beziehungsweise werden die Comonomeren gasförmig oder flüssig zudosiert. Des weiteren ist es möglich, in einer Mischung verschiedener Monomeren als Suspensionsmittel zu polymerisieren; ein weiteres Monomeres kann dann flüssig oder gasförmig zudosiert werden. Je Verwendung von Ethylen ist es vorteilhaft, ein Teil des Ethylens vorzulegen und den Rest während der Polymerisation zuzudosieren.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, daß die verwendeten Hafnium-Verbindungen sehr temperaturstabil sind, so daß sie mit hoher Aktivität auch bei Temperaturen bis 90°C eingesetzt werden

können. Außerdem können die als Cokatalysatoren dienenden Aluminosane in geringeren Konzentrationen als bisher zugesetzt werden. Schließlich ist es nunmehr möglich, statistische Comonomere bei technisch interessanten Temperaturen herzustellen.

Das erfindungsgemäß hergestellte Copolymer (bzw. Terpolymer) ist ein Copolymer (Terpolymer), bestehend aus 99,9 bis 80,0 Mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten, und 0,1 bis 20,0 Mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von den obengenannten Comonomeren ableiten, bei dem die Comonomeren in Blöcken der mittleren Sequenzlänge $n < 1,25$ eingebaut sind. Die Copolymeren weisen eine einheitliche Zusammensetzung auf, d. h. es wird keine Zusammensetzungsverteilung gefunden. Die Polydispersität M_w/M_n liegt im Bereich von 2,5 bis 5,5 und die Molmasse liegt im Bereich von etwa 100 000 bis 360 000 g/mol. Aufgrund dieser molekularen Eigenschaften weisen die Copolymeren neben einer geringen Kristallinität eine hohe Transparenz auf, sind nicht klebrig und besitzen eine enorme Zugfestigkeit.

Die Sequenzlängen der Comonomerblöcke in den erfindungsgemäßen Copolymeren sind bevorzugt kleiner 1,25, besonders bevorzugt kleiner 1,2 und insbesondere kleiner als 1,1.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Es bedeuten

VZ	=	Viskositätszahl in cm^3/g		
M_w	=	Molmassengewichtsmittel	} ermittelt durch Gelpermationschromatographie (Zahlenangaben in g/mol)	
M_n	=	Molmassenzahlenmittel		
M_w/M_n	=	Polydispersität		20
mittlere Blocklänge				
n_{C2}	=	Polyethylen		25
(Die Blocklängen wurden mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie bestimmt.)				

Beispiel 1

Ein trockener 16-dm³-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 35 cm³ toluolische Methylaluminosan-Lösung (= MAO, entsprechend 50,7 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad $n = 30$) zugegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurden 12 g Ethylen zugegeben.

Parallel dazu wurden 52,2 mg (= 0,103 mmol) Bisindenylethylen-hafnium-dichlorid in 16 cm³ MAO (= 23,2 mmol Al) gelöst und durch 15minütiges Stehenlassen voraktiviert.

Die Lösung wurde sodann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 60°C gebracht und die Polymerisation startete. Während der darauffolgenden 120 Minuten wurden 38 g Ethylen in kleinen Teilmengen zugegeben und die Temperatur beibehalten.

Es wurden 1,33 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres erhalten. Die Aktivität betrug somit 12,7 kg PP/g Metallocen/h oder 6,5 PP/mmol Hf/h.

Am Polymeren wurden die folgenden analytischen Daten ermittelt:

VZ = 168 cm³/g, M_w = 196 000 g/mol, M_n = 44 550 g/mol, M_w/M_n = 4,4, n_{C2} = 1,0, 3,5 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 126,5°C, ΔH_m = 65 J/g.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. 23 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 68 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 40,0 mg (0,078 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 1,42 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 17,8 kg PP/g Metallocen/h oder 9,0 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 182 cm³/g, M_w = 207 000 g/mol, M_n = 46 000 g/mol, M_w/M_n = 4,5, n_{C2} = 1,0, 6,4 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 127°C, ΔH_m = 67 J/g.

Beispiel 3

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. 1,5 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 4,5 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 49,0 mg (0,096 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 2,43 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 22,8 kg PP/g Metallocen/h oder 11,6 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 137 cm³/g, M_w = 151 000 g/mol, M_n = 30 200 g/mol, M_w/M_n = 5,0, n_{C2} = 1,0, 2,4 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 126°C, ΔH_m = 69 J/g.

Beispiel 4

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. Es wurden jedoch 13,5 g Ethylen vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 40 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 53,4 g (0,105 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 2,53 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 23,7 kg PP/g Metallocen/h oder 12,0 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 154 cm³/g, M_w = 168 000 g/mol, M_n = 30 500 g/mol, M_w/M_n = 5,8, n_{C2} = 1,0, 2,1 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 126,8°C, ΔH_m = 70 J/g.

Beispiel 5

Verfahren wurde analog Beispiel 1. Es wurden jedoch 30,5 g Ethylen vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 92 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 56,5 mg (0,111 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 1,45 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 15,5 kg PP/g Metallocen/h oder 7,9 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 190 cm³/g, M_w = 217 000 g/mol, M_n = 41 750 g/mol, M_w/M_n = 5,2, n_{C2} = 1,0, 8,4 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 127°C, ΔH_m = 61 J/g.

Beispiel 6

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. 13 g Ethylen wurden vorgelegt und zusätzlich 120 g 1-Buten. Während der Polymerisation wurden 40 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 64,5 mg (0,127 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 2,05 kg statistisches Ethylen-Propylen-Buten-Terpolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 15,9 kg PP/g Metallocen/h oder 8,1 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 160 cm³/g, M_w = 179 000 g/mol, M_n = 40 000 g/mol, M_w/M_n = 4,5, n_{C2} = 1,0, 2,6 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 126,5°C, ΔH_m = 65 J/g.

Beispiel 7

Verfahren wurde analog Beispiel 1. 35 g Ethylen wurden vorgelegt und zusätzlich 70 g 1-Buten. Während der Polymerisation wurden 105 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 64,5 mg (0,127 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 2,70 kg statistisches Ethylen-Propylen-Buten-Terpolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 21,0 kg PP/g Metallocen/h oder 10,6 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 130 cm³/g, M_w = 142 000 g/mol, M_n = 26 320 g/mol, M_w/M_n = 5,4, n_{C2} = 1,0, 5,2 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 126°C, ΔH_m = 67 J/g.

Beispiel 8

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, aber als Polymerisationstemperatur wurde 50°C gewählt. 30 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 95 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 55,7 mg (0,110 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 2,15 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 19,3 kg PP/g Metallocen/h oder 9,8 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 134 cm³/g, M_w = 115 000 g/mol, M_n = 20 900 g/mol, M_w/M_n = 5,5, n_{C2} = 1,0, 5,7 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 127°C, ΔH_m = 69 J/g.

Beispiel 9

Verfahren wurde analog Beispiel 1, aber als Polymerisationstemperatur wurde 70°C gewählt. 11 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 35 g Ethylen zudosiert.

Die Polymerisationszeit betrug ebenfalls 2 Stunden. Es wurden 45,5 mg (0,089 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 1,74 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 19,1 kg PP/g Metallocen/h oder 9,7 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 158 cm³/g, M_w = 158 000 g/mol, M_n = 32 400 g/mol, M_w/M_n = 4,9, n_{C2} = 1,0, 2,6 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 128°C, ΔH_m = 68,5 J/g.

Beispiel 10

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren. Als Katalysator wurde jedoch Hafniumbisindenylidmethylsilyldichlorid verwandt. 10 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 35 g Ethylen zudosiert. Es wurde zwei Stunden bei 60°C polymerisiert. Es wurden 53 mg (0,099 mmol) Metallocenverbindung eingesetzt. 0,88 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 8,3 kg PP/g Metallocen/h oder 4,4 kg PP/mmol Hf/h.

VZ = 285 cm³/g, M_w = 336 000 g/mol, M_n = 65 900 g/mol, M_w/M_n = 5,1, n_{C2} = 1,0, 4,9 Gew.-% Ethyleneinbau, T_m = 127,5°C, ΔH_m = 62 J/g.

Beispiel 11

Verfahren wurde analog Beispiel 10. 1 g Ethylen wurde vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 5 g Ethylen zudosiert. Es wurde zwei Stunden bei 60°C polymerisiert. 47,2 mg (0,088 mmol) Metallocenverbindung wurden eingesetzt. 2,4 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 25,4 kg PP/g Metallocen/h oder 13,6 kg PP/mmol Hf/h.

$VZ = 272 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 310\,000 \text{ g/mol}$, $M_n = 68\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 4,7$, $nc_2 = 1,0$, 0,2 Gew.-% Ethyleneinbau, $T_m = 126,5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 65 \text{ J/g}$.

Beispiel 12

Es wurde analog Beispiel 10 verfahren. 7,5 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 25 g Ethylen zudosiert. Es wurde zwei Stunden bei 60°C polymerisiert. 53,3 mg (0,103 mmol) Metallocenverbindung wurden eingesetzt. 2,3 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 20,8 kg PP/g Metallocen/h oder 11,2 kg PP/mmol Hf/h.

$VZ = 295 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 349\,000 \text{ g/mol}$, $M_n = 79\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 4,4$, $nc_2 = 1,0$, 1,3 Gew.-% Ethyleneinbau, $T_m = 128^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 67 \text{ J/g}$.

Beispiel 13

Verfahren wurde analog Beispiel 10, 11 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 36 g Ethylen zudosiert. Polymerisiert wurde zwei Stunden bei 60°C. 57,8 mg (0,108 mmol) Metallocenverbindung wurden eingesetzt. 1,7 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 14,7 kg PP/g Metallocen/h oder 7,8 kg PP/mmol Hf/h.

$VZ = 277 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 320\,000 \text{ g/mol}$, $M_n = 77\,600 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 4,2$, $nc_2 = 1,0$, 2,7 Gew.-% Ethyleneinbau, $T_m = 127^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 63 \text{ J/g}$.

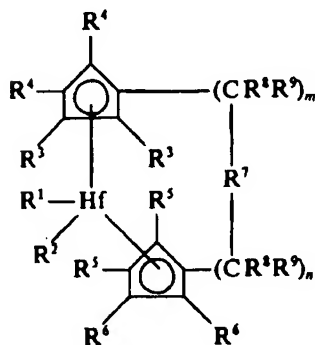
Beispiel 14

Verfahren wurde analog Beispiel 1. 37 g Ethylen wurden vorgelegt. Während der Polymerisation wurden 112 g Ethylen zudosiert. Polymerisiert wurde zwei Stunden bei 60°C. 53,6 mg (0,100 mmol) Metallocenverbindung wurden eingesetzt. 2,0 kg statistisches Ethylen-Propylen-Copolymeres wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 18,7 kg PP/g Metallocen/h oder 10,0 kg PP/mmol Hf/h.

$VZ = 284 \text{ cm}^3/\text{g}$, $M_w = 334\,000 \text{ g/mol}$, $M_n = 67\,000 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 5,0$, $nc_2 = 1,0$, 7,4 Gew.-% Ethyleneinbau, $T_m = 126,5^\circ\text{C}$, $\Delta H_m = 64,5 \text{ J/g}$.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Propylen-Copolymers, bestehend aus 99,9 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten und 0,1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel $R^{15}-CH=CH-R^{16}$ ableiten, worin R^{15} und R^{16} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten oder R^{15} und R^{16} mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden, durch Polymerisation von 50 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, Propylen und 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Vertreters der Gruppe Ethylen und Olefine mit mindestens 4 C-Atomen der Formel $R^{15}-CH=CH-R^{16}$, worin R^{15} und R^{16} die oben genannte Bedeutung haben, bei einer Temperatur von 30°C bis 150°C, bei einem Druck von 0,5 bis 100 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen und einem Aluminoxan besteht, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I

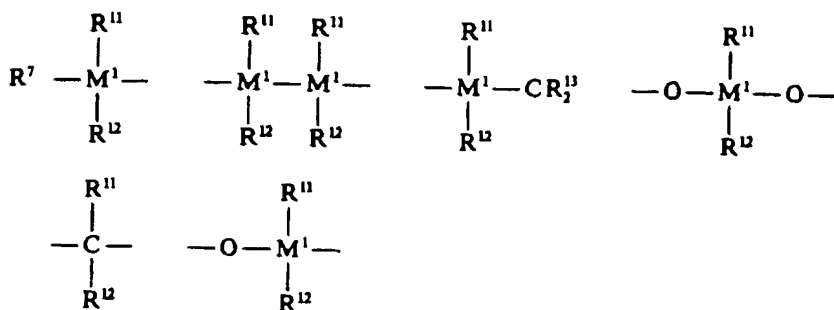


ist, worin

R^1 und R^2 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine

C₁–C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆–C₁₀-Arylgruppe, eine C₆–C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇–C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇–C₄₀-Alkylarylgruppe, eine C₈–C₄₀-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten,

R³, R⁴, R⁵ und R⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, einen –NR¹⁰-, –SR¹⁰-, –OSiR₃¹⁰-, –SiR₃¹⁰- oder PR₂¹⁰-Rest bedeuten, worin R¹⁰ eine C₁–C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆–C₁₀-Arylgruppe oder im Falle Si oder P enthaltender Reste auch ein Halogenatom ist, oder je zwei benachbarte Reste R¹, R⁴, R⁵ oder R⁶ mit den sie verbindenden C-Atomen einen Ring bilden,



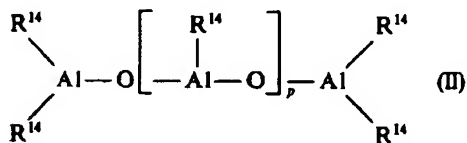
= BR¹¹, = AlR¹¹, –Ge–, –Sn–, –O–, –S–, –SO–, –SO₂–, =NR¹¹, =CO–, =PR¹¹ oder =P(O)R¹¹ ist, wobei

R¹¹, R¹² und R¹³ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁–C₃₀-Alkylgruppe, eine C₁–C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆–C₁₀-Arylgruppe, eine C₆–C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₁–C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂–C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇–C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈–C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine C₇–C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹¹ und R¹² oder R¹¹ und R¹³ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

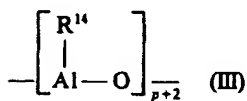
M¹ Silizium, Germanium oder Zinn ist,

R⁸ und R⁹ gleich oder verschieden sind und die für R¹¹ genannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und Null, 1 oder 2 sind, wobei m plus n Null, 1 oder 2 ist, und einem Aluminoxan der Formel (II)

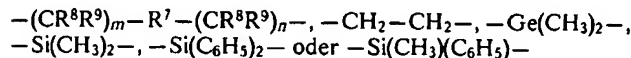


für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III) R¹⁴ eine C₁–C₆-Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, bedeutet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen eine Verbindung der Formel I ist, worin der Rest



bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallocen Ethylen-bisindenyl-hafniumdichlorid oder Bisindenyl-dimethylsilyl-hafniumdichlorid ist.

4. Statistisches Propylen-Copolymer, bestehend aus 99,9 bis 80,0 Mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, Propyleneinheiten und 0,1 bis 20,0 Mol-%, bezogen auf das Gesamtpolymer, aus Einheiten, die sich von Ethylen oder einem Olefin mit mindestens 4 C-Atomen der Formel R¹⁵–CH=CH–R¹⁶ ableiten, worin R¹⁵ und R¹⁶ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen bedeuten oder R¹⁵ und R¹⁶ mit den sie verbindenden Atomen einen Ring mit 4 bis 28 C-Atomen bilden, einer mittleren Molmasse von mehr als 100 000 g/mol, einer Polydispersität von 2,5 bis 5,5 und einer Sequenzlän-

ge kleiner 1,25

5. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten Propylencopolymers für die Herstellung von Folien zum Tiefziehen und für das Blasformen von Hohlkörpern.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

– Leerseite –